

PCT/JP2004/013626

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

17. 9. 2004

REC'D 11 NOV 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 2 8 5 1 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 2 8 5 1 5]

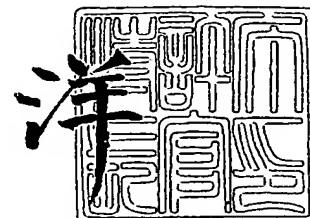
出 願 人 宇 部 興 産 株 式 会 社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 4 - 3 0 9 7 4 0 1

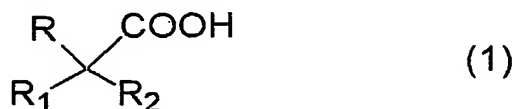
【書類名】 特許願
【整理番号】 TSP030902
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C 45/48
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5
 宇部興産株式会社 宇部研究所内
 【氏名】 西野 繁栄
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5
 宇部興産株式会社 宇部研究所内
 【氏名】 弘津 健二
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5
 宇部興産株式会社 宇部研究所内
 【氏名】 島 秀好
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5
 宇部興産株式会社 宇部研究所内
 【氏名】 岩本 圭司
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5
 宇部興産株式会社 宇部研究所内
 【氏名】 原田 崇司
【特許出願人】
 【識別番号】 000000206
 【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
 【代表者】 常見 和正
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012254
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

金属触媒の存在下、一般式 (1)

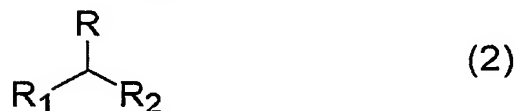
【化 1】



(式中、R は、シアノ基又はカルボキシル基を示し、R¹ 及び R² は、置換基を有していても良い、反応に関与しない基を示す。なお、R¹ 及び R² は、互いに結合して環を形成していても良い。)

で示される酢酸化合物を脱炭酸反応させることを特徴とする、一般式 (2)

【化 2】



(式中、R、R¹ 及び R² は、前記と同義である。)

で示される、ニトリル化合物又はカルボン酸化合物の製法。

【請求項 2】

金属触媒が、銅、鉄、ニッケル、亜鉛からなる群より選ばれる少なくともひとつの金属を含む触媒である請求項 1 記載のニトリル化合物又はカルボン酸化合物の製法。

【請求項 3】

脱炭酸反応を溶媒中で行う請求項 1 記載のニトリル化合物又はカルボン酸化合物の製法。

【請求項 4】

溶媒が、三級アミン類、ピリジン類、アミド類、スルホキシド類、或いはそれらと芳香族炭化水素類又は酢酸エステル類との混合溶媒である請求項 3 記載のニトリル化合物又はカルボン酸化合物の製法。

【請求項 5】

脱炭酸反応温度が 50～150℃である請求項 1 記載のニトリル化合物又はカルボン酸化合物の製法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ニトリル化合物又はカルボン酸化合物の製法

【技術分野】

【0001】

本発明は、酢酸化合物からニトリル化合物又はカルボン酸化合物を製造する方法に関する。ニトリル化合物又はカルボン酸化合物は、医薬・農薬等の原料や合成中間体として有用な化合物である。

【背景技術】

【0002】

従来、酢酸化合物からニトリル化合物又はカルボン酸化合物を製造する方法としては、例えば、シアノ酢酸を160℃以上に加熱してアセトニトリルを得る方法（例えば、非特許文献1参照）やマロン酸をp-アゾキシアニソール中で141℃に加熱して酢酸を得る方法（例えば、非特許文献2参照）が知られている。しかしながら、上記いずれの方法においても高い反応温度が必要である上に、収率が低い又は収率の記載がない等、ニトリル化合物又はカルボン酸化合物の工業的な製法としては満足するものではなかった。

【0003】

【非特許文献1】Chem. Ber., 7, 1382(1874)

【非特許文献2】J. Indian Chem. Soc., 58, 868(1981)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の課題は、即ち、上記問題点を解決し、温和な条件下、簡便な方法によって、酢酸化合物からニトリル化合物又はカルボン酸化合物を高収率で製造出来る、工業的に好適なニトリル化合物又はカルボン酸化合物の製法を提供することである。

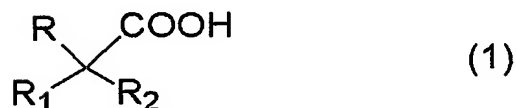
【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の課題は、金属触媒の存在下、一般式（1）

【0006】

【化1】



【0007】

（式中、Rは、シアノ基又はカルボキシル基を示し、R¹及びR²は、置換基を有していても良い、反応に関与しない基を示す。なお、R¹及びR²は、互いに結合して環を形成していても良い）

で示される酢酸化合物を脱炭酸反応させることを特徴とする、一般式（2）

【0008】

【化2】



【0009】

（式中、R、R¹及びR²は、前記と同義である。）

で示される、ニトリル化合物又はカルボン酸化合物の製法によって解決される。

【発明の効果】

【0010】

本発明により、温和な条件下、簡便な方法によって、酢酸化合物からニトリル化合物又はカルボン酸化合物を高収率で製造出来る、工業的に好適なニトリル化合物又はカルボン

酸化合物の製法を提供出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の脱炭酸反応において使用する酢酸化合物は、前記の一般式(1)で示される。その一般式(1)において、Rは、シアノ基又はカルボキシ基を示す。又、R¹及びR²は、置換基を有していても良い、反応に関与しない基を示すが、具体的には、例えば、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基又はアミノ基を示す。なお、R¹及びR²は、互いに結合して環を形成していても良い。

【0012】

前記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。なお、これらの基は、各種異性体を含む。

【0013】

前記シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

【0014】

前記アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等が挙げられる。なお、これらの基は、各種異性体を含む。

【0015】

前記アリール基としては、例えば、フェニル基、p-トリル基、ナフチル基、アントラニル基等が挙げられる。なお、これらの基は、各種異性体を含む。

【0016】

前記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0017】

前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。なお、これらの基は、各種異性体を含む。

【0018】

前記アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基等が挙げられる。なお、これらの基は、各種異性体を含む。

【0019】

前記のアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はアミノ基は、置換基を有していても良い。その置換基としては、炭素原子を介して出来る置換基、酸素原子を介して出来る置換基、窒素原子を介して出来る置換基、硫黄原子を介して出来る置換基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0020】

前記炭素原子を介して出来る置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基等のアルケニル基；ピロリジル基、ピロリル基、フリル基、チエニル基等の複素環基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ピフェニリル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等のアリール基；ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、アクリロイル基、ピバロイル基、シクロヘキシルカルボニル基、ベンゾイル基、ナフトイル基、トルオイル基等のアシル基（アセタール化されていても良い）；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基；トリフルオロメチル基等のハロゲン化アルキル基；シアノ基が挙げられる。なお、これらの基は、各種異性体を含む。

【0021】

前記酸素原子を介して出来る置換基としては、例えば、ヒドロキシル基；メトキシル基、エトキシル基、プロポキシル基、ブトキシル基、ペンチルオキシシル基、ヘキシルオキシシル基、ヘプチルオキシシル基、ベンジルオキシシル基、ピペリジルオキシシル基、ピラニルオキシシル基等のアルコキシシル基；フェノキシシル基、トルイルオキシシル基、ナフチルオキシシル基等のアリールオキシシル基が挙げられる。なお、これらの基は、各種異性体を含む。

【0022】

前記窒素原子を介して出来る置換基としては、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、フェニルアミノ基、ナフチルアミノ基等の第一アミノ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、メチルブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等の第二アミノ基；モルホリノ基、チオモルホリノ基、ピペリジノ基、ピペラジニル基、ピラゾリジニル基、ピロリジノ基、インドリル基等の複素環式アミノ基；イミノ基が挙げられる。なお、これらの基は、各種異性体を含む。

【0023】

前記硫黄原子を介して出来る置換基としては、例えば、メルカプト基；チオメトキシル基、チオエトキシル基、チオプロポキシル基等のチオアルコキシシル基；チオフェノキシシル基、チオトルイルオキシシル基、チオナフチルオキシシル基等のチオアリールオキシシル基等が挙げられる。なお、これらの基は、各種異性体を含む。

【0024】

前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0025】

本発明の脱炭酸反応において使用する金属触媒とは、銅、鉄、ニッケル、亜鉛からなる群より選ばれる少なくともひとつの金属触媒であり、具体的には、例えば、銅粉、酸化銅(I)、酸化銅(II)、塩化銅(I)、塩化銅(II)、臭化銅(I)、臭化銅(II)等の銅触媒；還元鉄、酸化鉄(II)、酸化鉄(III)、塩化鉄(II)、塩化鉄(III)、臭化鉄(II)、臭化鉄(III)等の鉄触媒；酸化ニッケル(II)、酸化ニッケル(III)、塩化ニッケル(II)、臭化ニッケル(II)、ニッケル(II)アセチルアセトネート、ラネーニッケル等のニッケル触媒；亜鉛粉、塩化亜鉛、臭化亜鉛等の亜鉛触媒が挙げられるが、好ましくは銅粉、酸化銅(I)、還元鉄、ニッケル(II)アセチルアセトネート、亜鉛粉が使用される。なお、これらの金属触媒は、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

【0026】

前記金属触媒の使用量は、酢酸化合物1モルに対して、金属原子換算で、好ましくは0.001~10モル、更に好ましくは0.001~1.0モル、特に好ましくは0.01~0.5モルである。

【0027】

本発明の脱炭酸反応は溶媒中で行うのが好ましい。使用する溶媒としては、反応を阻害しないものならば特に限定されず、例えば、水；ジブチルアミン、ピペリジン、2-ピペコリン等の二級アミン類；トリエチルアミン、トリブチルアミン等の三級アミン類；ピリジン、メチルピリジン、ジメチルアミノピリジン等のピリジン類；キノリン、イソキノリン、メチルキノリン等のキノリン類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；N,N'-ジメチルイミダゾリジノン等の尿素類；ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド類；n-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール等のアルコール類；ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、シクロプロピルメチルエーテル等のエーテル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類が挙げられるが、好ましくは三級アミン類、ピリジン類、アミド類、スルホキシド類、或いはそれらと芳香族炭化水素類又は酢酸エステル類との混合溶媒、更に好ましくはトリエチルアミン、ピリジン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N,N'-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、或いはそれらとトルエン、酢酸エチル又は酢酸ブチルとの混合溶媒が使用される。なお、これらの溶媒は、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

【0028】

前記溶媒の使用量は、反応液の均一性や攪拌性により適宜調節するが、酢酸化合物1gに対して、好ましくは0.1~100ml、更に好ましくは0.5~50ml、特に好ましくは1~10mlである。

【0029】

本発明の脱炭酸反応は、例えば、酢酸化合物、金属触媒及び溶媒を混合して、攪拌しながら反応させる等の方法によって行われる。その際の反応温度は、好ましくは50~150℃、更に好ましくは80~130℃であり、反応圧力は特に制限されない。

【0030】

なお、最終生成物であるニトリル化合物又はカルボン酸化合物は、例えば、反応終了後、濾過、濃縮、蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の一般的な方法によって単離・精製される。

【0031】

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

【実施例1】

【0032】

(アセトニトリルの合成)

攪拌装置、温度計及び還流冷却器を備えた内容積50mlのガラス製フラスコに、酸化銅(I) 200mg(1.40mmol)、ジメチルスルホキシド25ml及び純度95%のシアノ酢酸5.0g(55.8mmol)を加え、窒素雰囲気下、攪拌させながら110~120℃で30分間反応させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、反応液をガスクロマトグラフィーで分析(内部標準法)したところ、アセトニトリルが2.17g生成していた(反応収率:95.0%)。

【実施例2】

【0033】

(アセトニトリルの合成)

実施例1において、溶媒をN,N-ジメチルホルムアミドに変えたこと以外は、実施例1と同様に反応を行った。その結果、アセトニトリルが2.25g生成していた(反応収率:98.3%)。

【実施例3】

【0034】

(アセトニトリルの合成)

実施例2において、酸化銅(I)を亜鉛粉91mg(1.40mmol)に、反応時間を3時間に変えたこと以外は、実施例2と同様に反応を行った。その結果、アセトニトリルが2.13g生成していた(反応収率:93.1%)。

【実施例4】

【0035】

(アセトニトリルの合成)

実施例2において、酸化銅(I)を塩化鉄(III)226mg(1.40mmol)に、反応時間を5時間に変えたこと以外は、実施例2と同様に反応を行った。その結果、アセトニトリルが2.12g生成していた(反応収率:92.7%)。

【実施例5】

【0036】

(アセトニトリルの合成)

実施例2において、酸化銅(I)をラネーニッケル125mg(シアノ酢酸1gに対して0.025g使用)に、反応時間を3時間に変えたこと以外は、実施例2と同様に反応を行った。その結果、アセトニトリルが2.06g生成していた(反応収率:89.8%)。

【実施例6】

【0037】

(酢酸の合成)

攪拌装置、温度計及び還流冷却器を備えた内容積50mlのガラス製フラスコに、酸化銅(I) 170mg (1.19mmol)、ジメチルスルホキシド 25ml 及び純度99%のマロン酸 5.0g (47.6mmol) を加え、窒素雰囲気下、攪拌させながら 110~120℃ で 1.5 時間反応させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、反応液をガスクロマトグラフィーで分析 (内部標準法) したところ、酢酸が 2.86g 生成していた (反応収率: 100%)。

【実施例 7】

【0038】

(酢酸の合成)

実施例 6 において、溶媒を N,N-ジメチルホルムアミドに変えたこと以外は、実施例 6 と同様に反応を行った。その結果、酢酸が 2.86g 生成していた (反応収率: 100%)。

【産業上の利用可能性】

【0039】

本発明は、酢酸化合物からニトリル化合物又はカルボン酸化合物を製造する方法に関する。ニトリル化合物又はカルボン酸化合物は、医薬・農薬等の原料や合成中間体として有用な化合物である。

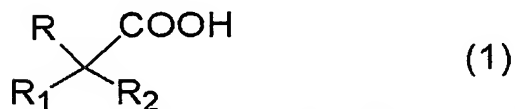
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、温和な条件下、簡便な方法によって、酢酸化合物からニトリル化合物又はカルボン酸化合物を高収率で製造出来る、工業的に好適なニトリル化合物又はカルボン酸化合物の製法を提供するものである。

【解決手段】 本発明の課題は、金属触媒の存在下、一般式 (1)

【化 1】



(式中、R は、シアノ基又はカルボキシル基を示し、 R^1 及び R^2 は、置換基を有していても良い、反応に関与しない基を示す。なお、 R^1 及び R^2 は、互いに結合して環を形成していても良い。)

で示される酢酸化合物を脱炭酸反応させることを特徴とする、一般式 (2)

【化 2】



(式中、R、 R^1 及び R^2 は、前記と同義である。)

で示される、ニトリル化合物又はカルボン酸化合物の製法によって解決される。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-328515
受付番号	50301554829
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 .0095
作成日	平成15年 9月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 9月19日



特願 2 0 0 3 - 3 2 8 5 1 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 0 6]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6

氏 名

宇部興産株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.